

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Odontologia
Programa de Pós Graduação em Odontologia



Dissertação

**CARACTERIZAÇÃO DE UM SILICONE DE ADIÇÃO EXPERIMENTAL
CONTENDO DIFERENTES PARTÍCULAS DE REFORÇO**

Débora Könzgen Meincke

Pelotas, 2014

DÉBORA KÖNZGEN MEINCKE

**CARACTERIZAÇÃO DE UM SILICONE DE ADIÇÃO EXPERIMENTAL
CONTENDO DIFERENTES PARTÍCULAS DE REFORÇO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Odontologia, Área de concentração Prótese Dentária.

Orientador: Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari

Pelotas, 2014

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

M514c Meincke, Débora Konzgen

Caracterização de um silicone de adição experimental
contendo diferentes partículas de reforço / Débora
Konzgen Meincke ; Fabrício Aulo Ogliari, orientador. —
Pelotas, 2014.

59 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação
em Prótese Dentária, Faculdade de Odontologia,
Universidade Federal de Pelotas, 2014.

1. Polivinilssiloxano. 2. Resistência à tração. 3. Dureza
shore a. 4. Reprodução de detalhes. 5. Partículas de
reforço. I. Ogliari, Fabrício Aulo, orient. II. Título.

Black : D52

Débora Könzgen Meincke

Caracterização de um Silicone de Adição Experimental
contendo diferentes partículas de reforço

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Odontologia, Área de Concentração Prótese Dentária, Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 21/11/2014

Banca examinadora:

Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari (Orientador)

Doutor em Odontologia, Área de Concentração Dentística, pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof^a. Dr^a. Susana Maria Werner Samuel

Doutora em Odontologia, Área de Concentração Materiais Dentários, pela Universidade Estadual de Campinas.

Prof. Dr. César Dalmolin Bergoli

Doutor em Odontologia, Área de Concentração Prótese Dentária, pela Universidade Estadual Paulista.

Prof^a. Dr^a. Noéli Boscato

Doutora em Odontologia, Área de Concentração Clínica Odontológica, pela Universidade Estadual de Campinas.

Agradecimentos

Agradeço a meus pais, Celso e Sonia, que sempre empenharam muita dedicação para que eu pudesse concretizar todos meus desejos sem medir esforços e sempre acreditando em mim.

Ao meu noivo Severino, que auxilia-me na formação de conhecimento e também de personalidade, me mostrando os melhores e mais corretos caminhos, e que com paciência soube respeitar meus momentos de concentração.

Aos meus avós, Edi e Udo, que também estão sempre presentes e preocupados com minha formação.

Ao meu irmão, Gustavo que sempre teve boa vontade de estar por perto e ajudar no que fosse preciso, principalmente apoiando meu crescimento profissional.

Ao meu orientador Fabrício Ogliari e sua esposa, minha amiga Aline Ogliari, que fizeram um papel muito maior que de orientar um trabalho, mas de orientar uma amiga, tornando tudo mais fácil e simples.

Enfim, a todos que fizeram parte para que eu pudesse alcançar mais um degrau em minha vida profissional.

Resumo

MEINCKE, Débora Könzgen. **Caracterização de um silicone de adição experimental contendo diferentes partículas de reforço**. 2014. 55 f. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

Silicone por adição ou polivinilssiloxanos (VPS), são materiais de moldagem elastoméricos caracterizados principalmente pela precisão de impressão, em termos de reprodução de detalhes e precisão dimensional, pré-requisito essencial para uma boa moldagem, e conseqüentemente uma boa restauração indireta. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar qualitativamente a incorporação de diferentes partículas de reforço em um silicone de adição experimental (VPS) em duas concentrações diferentes, 20% e 40%. O método de depósito foi baseado na adição de partículas de reforço na matriz do polivinilssiloxano para melhorar as propriedades físicas e mecânicas. Para isso, o estudo foi desenvolvido em três fases, que incluem: (i) preparação do polivinilssiloxano experimental; (ii) incorporação de partículas de reforço em diferentes concentrações: a) 20% de partícula de reforço, b) 40% de partículas de reforço; (iii) caracterização do polivinilssiloxano através da análise de resistência à tração, reprodução de detalhes, dureza shore A, recuperação elástica e MEV. Quanto aos resultados obtidos o AE 40% e PAH 40% obtiveram sua habilidade de cópia prejudicada pela alta viscosidade, e apresentaram maior valores de dureza shore A e de resistência a tração. A recuperação elástica não foi estatisticamente significativa. Por conseguinte, características como morfologia, granulometria e quantidade de partículas inorgânicas na matriz polimérica de um polivinilssiloxano são responsáveis pela caracterização das propriedades do material.

Palavras-chave: polivinilssiloxano; resistência à tração; dureza shore A; reprodução de detalhes; recuperação elástica; MEV; partículas de reforço.

Abstract

MEINCKE, Débora Könzgen. **Influence of different particle fillers in properties of an experimental polyvinylsiloxane**. 2014. 55 f. Dissertation - Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

Addition silicones or polyvinylsiloxanes are elastomeric impression materials characterized mainly by printing accuracy in terms of detail reproduction and dimensional accuracy, essential pre-requisites for a good impression and consequently a good indirect restoration. So, the aim of the study was to evaluate qualitatively the incorporation of different filler particles on an experimental polyvinylsiloxane (VPS) at two different concentrations, 20% and 40%. An experimental VPS was developed, and on this were deposited different kinds of filler particles. The deposit method was based on adding filler particles onto a VPS matrix to improve physical and mechanical properties. For this, the study was developed in three stages: (i) preparation of an experimental VPS; (ii) filler particle incorporation in different concentrations, (a) 20% filler particle and (b) 40% filler particle; (iii) silicone characterization through analysis of strength tensile, detail reproduction, shore A hardness, elastic recovery and SEM. The results show that AE 40% and PAH 40% had copy ability hampered by high viscosity, and they present the highest shore A hardness and strength tensile values. The elastic recovery was not statistically significant. Therefore, characteristics such as morphology, particle size and amount of filler particles in a VPS matrix are responsible for characterizing the properties of the material.

Keywords: polyvinylsiloxane; tensile strength; shore A hardness; detail reproduction; elastic recovery; SEM; particle filler.

Lista de Figuras

Figura 1	Mechanical tensile strength the groups with concentrations of 20wt% fillers	50
Figura 2	Mechanical tensile strength the groups with concentrations of 40wt% fillers	51
Figura 3	Detail reproduction of lines measuring 20µm, 50µm and 75µm	53
Figure 4	SEM micrographs show the morphology of the different fillers	54

Lista de Tabelas

Tabela 1	Composição do Silicone Experimental (VPS)	48
Tabela 2	Partículas de reforço	49
Tabela 3	Dureza Shore A e Recuperação Elástica	52

Lista de Abreviaturas e Siglas

μm	Micrômetros
3-D	Três dimensões
AE	Aerosil OX-50
AHM	Aluminum Hydroxide M325
Al	Alumínio
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
AP	Acrylic Polymer
Ca	Cálcio
CA	Calcined Alumina
CaCO_3	Carbonato de Cálcio
CAD/CAM	Computer Aided Desing/Computer Aided Manufacturing
CB	Cristobalite
cm	Centímetro
DE	Diatomaceous Earth CI 325 CX
FG	Fiberglass
g	Grama
h_1	Leitura altura inicial
h_2	Leitura altura final
HAL	Halloysite
h_0	Altura do modelo
I	Iodo
K	Constante elástica
Kg	Kilograma
L	Litro

MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
Mg	Magnésio
Mg(OH)₂	Hidróxido de Magnésio
min	Minuto
ml	Mililitros
mm	Milímetros
mm/min	Milímetros por minuto
n	Número de amostras
N	Newton
N/cm	Newtons por Centímetro
nm	Nanômetro
PAH	Pure Aluminum Hydroxide
QT	Quartz
rpm	Rotações por minuto
s	Segundos
SEM	Scanning Electron Microscopy
SiO₂	Dióxido de Silício
un	Unidade
VPS	Polivinilssiloxano
X	Vezes
Zn	Zinco

Lista de Símbolos

%

Porcento

Sumário

1	Introdução.....	13
2	Projeto de Pesquisa.....	16
2.1	Introdução.....	16
2.2	Objetivo.....	18
2.3	Metodologia.....	19
2.3.1	Formulação do Silicone por Adição Experimental.....	19
2.3.2	Incorporação de Fibras de Vidro.....	19
2.3.3	Caracterização.....	19
2.3.3.1	Resistência Mecânica ao Rasgamento.....	19
2.3.3.2	Reprodução de Detalhes.....	20
2.3.3.3	Dureza Shore A.....	20
2.3.3.4	Reprodução Elástica.....	21
2.3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	21
2.3.3.6	Análise Estatística.....	22
2.4	Referências.....	23
2.5	Orçamento.....	24
2.6	Cronograma.....	25
3.	Relatório do trabalho de campo.....	26
4.	Artigo.....	27
4.1	Abstract.....	28
4.2	Introduction.....	30
4.3	Material and Methods.....	32

4.4	Results.....	35
4.5	Discussion.....	37
4.6	Conclusion.....	44
4.7	References.....	45
4.8	Table and Figures.....	48
5	Considerações Finais.....	56
	Referências.....	57

1 Introdução

Silicone por adição ou polivinilssiloxanos (VPS), são materiais elastoméricos resistentes à ruptura e com tempo de trabalho moderados, de rápida recuperação elástica, sem cheiro ou gosto, podendo ser vazados até uma semana após a confecção de moldes (Al-Zarea and Sughaireen, 2011, Greco, et al., 2009). Consistem em duas pastas, uma base e outra catalisadora, onde ocorre a reticulação dos grupos vinílicos com grupamentos hidretos, catalisados por um complexo platínico não formando sub-produtos de reação (Greco, et al., 2009, Mandikos, 1998). Pela possibilidade de ser apresentado em diversas viscosidades pode ser utilizado como material de moldagem odontológico, visto que pode ser suficientemente fluido para atingir toda a cavidade, bem como viscoso o necessário para que possa promover afastamento de tecidos moles e ficar retido na moldeira. Este tipo de material possibilita que detalhes sejam reproduzidos com elevada fidelidade para a produção de próteses e restaurações indiretas sem que haja distorção das morfologias orais/dentais (Carlo, et al., 2010).

Por ser um passo importante no complexo processo de fabricação de uma restauração indireta bem ajustada, a boa moldagem depende principalmente da precisão do material de impressão, em termos de reprodução de detalhes e precisão dimensional, tornando-se um pré-requisito essencial para uma impressão bem-sucedida. Apesar das melhorias técnicas, sistemas CAD/CAM e 3-D, (procedimentos em 3 dimensões de imagem), o processo de impressão convencional ainda tem um papel importante na transferência de informações do paciente para o laboratório de prótese dentária (Stober, et al., 2010).

Logo, dentre as características básicas dos materiais para moldagem, postulou-se que eles deveriam ser, além de fáceis de espatular, apresentar forma satisfatória, tempos de trabalho e clínicos adequados, reproduzir as peculiaridades

da superfície moldada, proporcionar estabilidade dimensional e recuperação elástica, além de ser resistentes às forças de tração, característica esta que pode ser relacionada com as partículas de reforço que estão presentes em ambas as pastas, normalmente sob a forma de sílica amorfa para adicionar volume e melhorar as propriedades do silicone (Carlo, et al., 2010).

Assim, para lidar com limitações intrínsecas dos polímeros, como por exemplo, baixa resistência, e para expandir suas aplicações em diferentes áreas, partículas de reforço, tais como micro/nano-SiO₂, Al₂O₃, Mg(OH)₂ e CaCO₃, além de nanotubos de carbono e silicatos em camadas, são muitas vezes adicionados para produzir diferentes materiais poliméricos, que normalmente combinam as vantagens de suas fases constituintes visto que diferentes tipos de partículas modificam as propriedades físicas e mecânicas dos polímeros de diversas maneiras. Assim, a adição de partículas de reforço em uma matriz polimérica pode facilmente explicar o aumento de suas propriedades mecânicas uma vez que a rigidez dos agentes de reforço é mais relevante em relação à porção orgânica dos polímeros (Fu, et al., 2008).

Outro fato a ser considerado é que a composição da matriz inorgânica ou matriz polimérica pode ter alguma influência no fluxo do material, ou seja, de sua viscosidade, mostrando que o tipo de partícula e sua respectiva consistência tem uma influência significativa sobre a recuperação elástica, deformação permanente, compressão, energia de rasgamento, resistência à tração, dilatação térmica, bem como estabilidade dimensional (Chen, et al., 2004, Craig and Sun, 1994, Lu, et al., 2004, Tjan and Li, 1991).

Dessa forma o objetivo deste estudo foi avaliar as de um silicone de adição experimental com diferentes tipos de partículas de reforço em duas concentrações diferentes (20% e 40%) e uma matriz polimérica, a fim de observar como deve ser feito para melhorar propriedades como resistência ao rasgamento e reprodução de detalhes em áreas de pequena espessura. A hipótese nula é de que não haverá diferença significativa nas propriedades conforme o tipo de partícula de reforço e a concentração destas partículas no material.

O projeto de pesquisa a seguir é apresentado em sua forma final após qualificação realizada em 13/08/2013 e aprovado pela Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Rafael Ratto de Moraes, Giana da Silveira Lima e Cesar Henrique Zanchi

2 Projeto de Pesquisa

2.1 Introdução

Silicone por adição ou Polivinilssiloxanos (VPS), são materiais elastoméricos caracterizados por uma excelente precisão dimensional, de fácil mistura e com características estáveis (AL-ZAREA; SUGHAIREEN, 2011). Consistem em duas pastas, uma base e outra catalisadora, onde ocorrem a reticulação dos grupos vinílicos com grupamentos hidretos, catalisados por um complexo platínico não formando sub-produtos de reação (MANDIKOS, 1998). Pela possibilidade de ser apresentado em diversas viscosidades pode ser utilizado como material de moldagem odontológico, visto que pode ser suficientemente fluido para atingir toda a cavidade, bem como viscoso o necessário para que possa promover afastamento de tecidos moles e ficar retido na moldeira. Este tipo de material possibilita que detalhes sejam reproduzidos com elevada fidelidade para a produção de próteses e restaurações indiretas sem que haja distorção das morfologias orais/dentais (CARLO et al, 2010).

A resistência ao rasgamento e resistência à tração são importantes propriedades de materiais de moldagem que servem para indicar a capacidade de um material em resistir ao rasgamento, principalmente em áreas de fina espessura como nas regiões interproximais e no sulco gengival (LU; NGUYEN; POWERS, 2004). Assim, materiais que não atendam satisfatoriamente estas características, acabam causando defeitos na moldagem que por sua vez afetam a precisão da restauração final. Adicionalmente, por rasgarem e permanecerem no sulco ou em

região proximal podem dar início a um processo inflamatório (LAWSON; BURGERSS; LITAKER, 2008).

Consequentemente, para lidar com essas limitações, partículas inorgânicas são adicionadas ao silicone por adição para que seja possível melhorar suas características físicas e principalmente mecânicas. Comumente são utilizadas partículas à base de quartzo, Al_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , diatomita, dentro outras. Sendo assim as propriedades mecânicas do material dependem significativamente do teor de carga, uma vez que estas são responsáveis pelo módulo de elasticidade do material, da mesma maneira que o formato e tamanho das partículas interferem na capacidade de rasgamento visto que estão relacionados a adesão entre as partículas (FU et al., 2008).

Ainda em relação às partículas inorgânicas, uma alternativa ainda não avaliada é a adição de fibras de vidro à matriz do silicone por adição. Sabe-se da habilidade com que as fibras de vidro melhoram o desempenho de materiais poliméricos, assim com sua utilização, a probabilidade da presença de uma falha crítica que pode conduzir a uma fratura diminui e reflete diretamente nas propriedades mecânicas do material. Com isso, os compósitos reforçados por fibras de vidro apresentam elevada resistência à tração (ALMEIDA, 2004). Outras características da fibra de vidro são a sua leveza, resistência química, capacidade de ser translúcido ou opaco, bem como possibilidade de uso em materiais que estarão em contato com alimentos, já sendo utilizadas em escala industrial para reforçar materiais poliméricos (RISSON et al., 1998).

Dessa forma, o objetivo do presente projeto é avaliar o desempenho de um silicone por adição experimental reforçado por fibras de vidro.

2.2 Objetivo

O objetivo do presente estudo é avaliar o desempenho de um silicone por adição experimental reforçado por fibras de vidro.

2.3 Metodologia

2.3.1 Formulação do Silicone por Adição Experimental

Será formulada uma base experimental de silicone por adição (VPS) de acordo com a Tabela 1, que será utilizada para a realização de todas as caracterizações.

Tabela 1. Composição do VPS experimental

Pasta base	Pasta catalisadora
Vinilpolisiloxano	Vinilpolisiloxano
Polimetil hidrogênio siloxano	Complexo platínico

2.3.2 Incorporação de fibras de vidro

Por meio de intensiva mistura mecânica será incorporado no material experimental fibras de vidro pré-cortadas (Roving Picotada, Casa da Resina/Owens Corning, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil), em diferentes concentrações:

- i. 50% de fibra de vidro
- ii. 50% de quartzo
- iii. 25% de fibra de vidro + 25% de quartzo
- iv. Controle (sem reforço)

2.3.3 Caracterização

2.3.3.1 Resistência mecânica ao rasgamento

O teste de resistência mecânica ao rasgamento será conduzido de acordo com a norma ASTM D624 (2001), conforme descrição tipo C. Este método é utilizado para mensurar a resistência ao rasgamento de materiais elastoméricos a partir de ruptura inicial que se propaga em um local de alta concentração de tensão, provocando um corte localizado. Para a confecção das amostras (n=5) será utilizada uma matriz acrílica que será preenchida com o VPS experimental após processo de automistura. A superfície será planificada com uma lâmina de vidro e, após 5min, os corpos-de-prova serão removidos da matriz e submetidos imediatamente ao teste de resistência ao rasgamento em máquina de ensaios mecânicos (DL500; EMIC, São José dos Pinhais, PR, Brasil). A amostra será apreendida por duas pinças, que se movimentarão em sentidos opostos à velocidade de 0,5mm/min, até a ruptura. Os valores de resistência ao rasgamento serão calculados em N/cm.

2.3.3.2 Reprodução de detalhes

O teste de reprodução de detalhes será realizado de acordo com a norma ISO 4823 (2000). Este método será utilizado para determinar a reprodução de detalhes dos materiais elastoméricos do tipo 3 (pasta leve), por meio da avaliação da intersecção da linha horizontal com a vertical do bloco de teste. Para a confecção das amostras (n=3) será utilizada uma matriz metálica que apresenta três linhas horizontais medindo 20µm, 50µm e 75µm de largura e duas linhas verticais que cortam suas extremidades. As duas pastas do VPS experimental serão misturadas e depositadas sobre um molde em forma de anel, e este encaixado no bloco de teste umedecido. Após 5 min, o molde será retirado do bloco de teste para análise. O molde será observado com auxílio de lupa estereoscópica, sob aumento de 40x para avaliação da impressão. Será considerada satisfatória a impressão que reproduzir as intersecções da linha de 20 µm continuamente.

2.3.3.3 Dureza Shore A

O teste de dureza shore A será realizado de acordo com a norma ISO 868. Este processo baseia-se na medição da dureza por meio da utilização de um durômetro digital (Shore A Durometer, Mitutoyo, Santo Amaro, São Paulo, Brasil),

que possui em uma de suas extremidades um penetrador cônico, que quando inserido no material elastomérico, registra em um visor o valor da dureza obtida no teste. Os valores de dureza variam dentro de uma escala de 0 (para a penetração completa) e 100 (para nenhuma penetração). A penetração é considerada completa quando atinge uma profundidade entre 2,46 e 2,54mm. As duas pastas de silicone por adição experimental serão misturadas por processo de automistura e depositadas sobre um molde em forma de anel. Após 5min, o silicone será removido do molde e a dureza será avaliada.

2.3.3.4 Recuperação elástica

O teste de recuperação elástica será realizado de acordo com a norma ISO 4823 (2000). Este método é utilizado para determinar a recuperação elástica de materiais elastoméricos, calculada de acordo com a seguinte equação:

$$K = 100 - \left[100 \left(\frac{h_1 - h_2}{h_0} \right) \right]$$

Onde:

k representa a constante de recuperação elástica, h_0 a altura do modelo, h_1 leitura inicial do indicador e h_2 leitura final do indicador (imediatamente depois da força de deformação ter sido removida da amostra).

Para a confecção das amostras ($n=5$) será utilizada uma matriz cilíndrica medindo 2cm × 1,25cm, que será preenchida com o VPS experimental que, após a polimerização, será removido para o teste.

2.3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia de superfície do silicone por adição experimental assim como a dispersão das fibras de vidro incorporadas serão analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (SSX-550; Shimadzu, Tóquio, Japão).

2.3.3.6 Análise estatística

Os dados quantitativos e qualitativos serão submetidos a análises estatísticas apropriadas, com nível de significância de 5%.

2.4 Referências

AL-ZAREA, B. K., SUGHAIREEN, M. G. Comparative analysis of dimensional precision of different silicone impression materials. **The Journal of Contemporary Dental Practice**, v.12, n.3, p.208-15, 2011.

ALMEIDA, Sandra. **Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos pultrudados de matriz polimérica com reforço de fibra vidro**. 2004. 87f. Tese (Mestrado em Engenharia Civil)-Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CARLO, H. L., FONSECA, R.B., SOARES, C.J., CORRER, A.B., CORRER-SOBRINHO, L., SINHORETI, M.A. Inorganic Particle Analysis of Dental Impression Elastomers. **Brazilian Dental Journal**, v.21, n.6, p.520-527, 2010.

FU, S.-Y., FENG, X.-Q., LAUKE, B., MAI, Y.-W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v.39, p.933-961, 2008.

LAWSON, N. C.; BURGESS, J. O.; LITAKER, M. Tear strength of five elastomeric impression materials at two setting times and two tearing rates. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v.20, n.3, p.186-93, 2008.

LU, H., NGUYEN, B., POWERS, J. M. Mechanical properties of 3 hydrophilic addition silicone and polyether elastomeric impression materials. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.92, n.2, p.151-154, 2004.

MANDIKOS, M. N. Polyvinyl siloxane impression materials: an update on clinical use. **Australian Dental Journal**, v.43, n.6, p.428-434, 1998.

RISSEN, P., CARVALHO, G.A., VIEIRA, S.L., ZENI, M., ZATTERA, A.J. Reaproveitamento de Resíduos de Laminados de Fibra de Vidro na Confecção de Placas Reforçadas de Resina Poliéster. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.8 n.3, p.89-92, 1998.

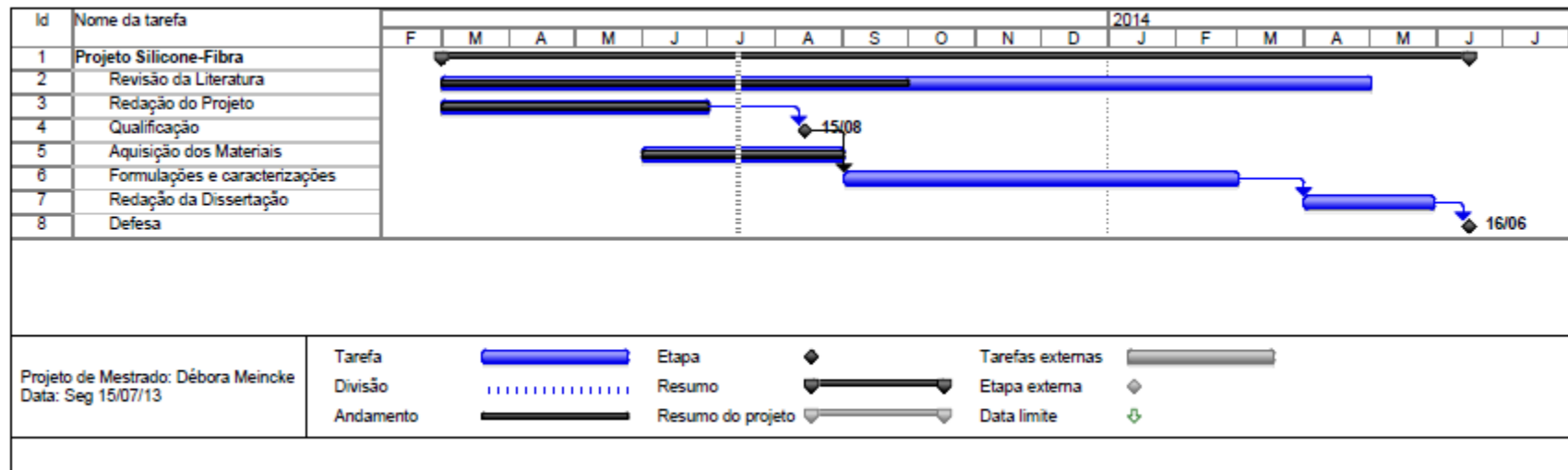
2.5 Orçamento

Item	Quantidade	Preço unitário	Total, R\$
Vinilpolisiloxano	1Kg	400,00	400,00
Quartzo	1Kg	140,00	140,00
Dióxido de silicone	1Kg	300,00	300,00
Polimetil hidrogênio siloxano	1Kg	400,00	400,00
Complexo platínico	100g	1.500,00	1.500,00
Hidrocarboneto	1L	40,00	40,00
Siloxano	1Kg	600,00	600,00
Fluorcarbono	1L	1.200,00	1.200,00
Fibra de Vidro	1 kg	110,00	110,00
Espátula	3un	7,22	21,66
Material para acondicionamento	-	-	200,00
Material de escritório	-	-	50,00
Material descartável	-	-	150,00
Impressão gráfica	350un	1,00	350,00
Diária e passagem para congresso	-	-	4.000,00

TOTAL:

R\$ 9.461,66

2.6 Cronograma



3 Relatório do trabalho de campo

Este trabalho é apresentado de acordo com o nível de Descrição em Artigos descrito no Manual de Normas para Teses, Dissertações e Trabalhos Acadêmicos da Universidade Federal de Pelotas. O artigo apresentado na seção 3 está formatado de acordo com as instruções aos autores do periódico Dental Materials.

Durante a execução da metodologia, foi identificada a necessidade de alteração do projeto de pesquisa. A diferença entre o que havia sido proposto e o trabalho que foi realizado apresentado a seguir, no formato de artigo, foram essencialmente a variedade de partículas avaliadas.

No projeto foi indicada a avaliação do silicone experimental com a adição de diferentes concentrações de partículas de fibra de vidro, incluindo um grupo controle, sem adição de reforço. No entanto, os resultados obtidos não foram suficientemente conclusivos para que houvesse uma discussão aprofundada sobre o tema.

Desse modo, optou-se pela inclusão de uma maior diversidade de partículas de cargas ao estudo, em um total de 11 diferentes tipos de partículas de carga, em duas concentrações distintas, 20% e 40%, podendo, dessa forma, gerar dados comparativos entre as diferentes partículas de reforço. Todos os testes que haviam sido propostos foram realizados.

4 Artigo

Influence of Different Fillers on the Properties of an Experimental Polyvinylsiloxane

Short title: Fillers and properties of a polyvinylsiloxane

Débora K. Meincke^a, Aline Oliveira-Ogliari^a, Fabricio A. Ogliari^{b*}

^aBiomaterials Development and Control Center, School of Dentistry, Federal University of Pelotas, RS, Brazil

^bBiomaterials Development and Control Center, School of Materials Engineering, Federal University of Pelotas, RS, Brazil

***Corresponding author:**

Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari, PhD
Biomaterials Development and Control Center
School of Materials Engineering - Federal University of Pelotas
Rua Gonçalves Chaves 457, 96015-560, Pelotas-RS, Brazil.
Phone./fax: 55 53 3225.6741 ext. 139 (ogliari@gmail.com)

‡ Artigo formatado de acordo com as normas do periodico *Dental Materials*.

4.1 Abstract

Objective: The aim of the study was to evaluate the effect of the incorporation of different fillers on an experimental polyvinylsiloxane (VPS) at two different concentrations, 20% and 40%.

Methods: Different fillers were added to an experimental VPS. The study was developed in two stages: (i) incorporation of fillers in different concentrations: (a) 20wt% fillers, and (b) 40wt%. The fillers were added in experimental VPS and mixed with a speed mixer; (ii) the characterization of experimental silicone, which, after the base paste and catalyst paste were mixed, were made specimens specific to each test and stored at 23°C for 24 hours. The tests were designed according to the specific standardization for the analysis of tensile strength, detail reproduction, shore A hardness, and elastic recovery. For analysis of pattern of filler size, a scanning electron microscope was made with magnification of 150, 1500 and 10000×.

Results: The group aerosil OX-50 40% (AE) and pure aluminum hydroxide 40% (PAH) presented the highest values of tensile strength, the highest shore A hardness. However, those unique groups which did not present continuously reproduced the 20µm line. The elastic recovery was not statistically significant. The undesirable characteristics of VPS (lowest shore A hardness and tensile strength) were observed when it was added to the composition of acrylic polymer (AP) and fiberglass (FG) in both concentrations, 20% and 40%. The groups AE and PAH presented agglomerates of nanofillers on SEM micrography, while the other groups presented different shapes and fillers sizes.

Significance: The type of fillers used in the composition of an impression material significantly affects its performance. The use of different fillers may be

an important factor for promoting synergy between different fillers and the formulation of a polyvinylsiloxane.

Keywords: polyvinylsiloxane, tensile strength, shore A hardness, detail reproduction, elastic recovery, SEM, filler.

4.2 Introduction

Addition silicones or polyvinylsiloxanes are elastomeric impression materials that have several advantages: resistance to rupture, moderate working times, fast elastic recovery, no smell or taste and usability even one week after the preparation of stone cast model in dentistry [1]. The material is divided into two pastes, base and catalyst. Crosslinking occurs when the vinyl groups react with the hydride groups, which is catalyzed by platinum without generating by-products [2]. The material has different viscosities and can be used for different techniques. The light composition is fluid enough to flow and copy gingival crevices, while the putty version is viscous enough to promote removal of soft tissue and retain impression.

Generally, polyvinylsiloxanes are used when a good copy is necessary for the production of prostheses and indirect restorations without distortions [3]. Despite technical improvements, such as CAD/CAM and 3-D systems, the conventional impression process still has an important role in the transfer of patient information to the dental laboratory [4]. The impression is the main step in obtaining a well-adjusted restoration, and thus, the detail reproduction ability, the elastic recovery, and the resistance to tensile strength are of primary importance for producing dental prostheses without the need for adjustments.

Fillers are used in dentistry in various materials such as composite resin, resin cements, glass ionomer and many others. Different reasons exist for choosing fillers for dental materials, relating to the conferring of color, translucence [5], opalescence [6], radiopacity [7, 8], rheology [9] and appropriate resistance. Usually, in the formulation of polyvinylsiloxanes, many

variations can be combined. The inherent characteristics of the filler determine the most of the properties of the material. When size, surface area, and different shapes are properly combined, it improves the properties of polyvinylsiloxanes [10].

The addition of inorganic and organic fillers is very common to reinforce the mechanical strength of polymers [11] and to increase their mechanical properties, because the rigidity of inorganic agents is more relevant in relation to the organic portion of the polymer [12]. In most applications, silica have been used as the main reinforcing fillers to increase the properties [13] of polyvinylsiloxanes, but other types of non-black fillers are also used such as calcium carbonate, diatomite and fiberglass.

A filler must make intimate contact with the elastomer chains if it is going to contribute to the reinforcement of the rubber-filler composite. Fillers that have a high surface area have more contact area available, and therefore, have a higher potential for reinforcement. This makes it very important to have a shape with the desired properties [14, 15] to influence the viscosity and, consequently, the material properties [16, 17].

The aim of this study was to evaluate different properties of a polyvinylsiloxanes using ten different fillers in two different concentrations, 20% and 40%, added to a polymer matrix of experimental polyvinylsiloxanes. The null hypothesis was that there would be no significant difference in the properties relative to the kind of fillers and the concentration of these fillers in the material.

4.3 Materials and methods

The experimental polyvinylsiloxane without fillers (VPS) was produced by the company Yller (Yller Biomaterials, Pelotas, RS, Brazil) and used to make all the characterizations. The basic composition was described in Table 1.

Ten different types of fillers in two different concentrations, 20wt% and 40wt%, were incorporated in the experimental VPS for further evaluation. The fillers and the manufactures was described in Table 2.

The fillers were added at a composition of 30ml of base paste and 30ml of catalyst paste. The materials were inserted in individual vials and mixed in a rapid mixing machine (SpeedMixer DAC150.1FVZ, Synergy Devices, High Wycombe, UK) for 60s at 3500rpm. For all the groups and all the tests, the two pastes of VPS were mixed with self-mixing tips.

Tensile strength analysis was performed using a rectangular mold (50mm x 16mm x 1.5mm) with a central constriction (8mm), as well as an hourglass. The mold was filled with experimental VPS, while a polyester strip and a glass slide were placed onto the filled molds. After five minutes, the specimens (n = 10) were removed and stored at room temperature (23°C) for 24 hours. The universal testing machine was used at a speed of 0.5 mm/min, with two claws moving in opposite directions, pulling the specimen to failure. (DL500, EMIC, São José dos Pinhais, PR, Brazil).

Detail reproduction test was carried out according to the standard to ISO 4823:2000, using a mold which three horizontal lines measuring 20µm, 50µm and 75µm and two vertical lines that cut their ends. The lines were molded and the intersection of the horizontal and vertical lines created after the impression

was evaluated. After five minutes, the specimens ($n = 3$) were removed and stored at room temperature (23°C) for 24 hours. The samples were observed using a stereomicroscope (40×). The detail reproduction with an intersection of 20 µm, reproduced continuously, was considered satisfactory.

The Shore A hardness was carried out according to ISO 868, using the matrix (thickness 0.6cm x diameter 1.5cm) for make specimens for test. The mould was filled with experimental VPS, which a polyester strip and a glass slide were placed onto the filled molds. After five minutes, the specimens ($n = 3$) were removed and stored at room temperature (23°C) for 24 hours. A digital durometer (Shore A Durometer, Mitutoyo, Santo Amaro, SP, Brazil) was used to determine the hardness in three different points, and the means were calculated.

The elastic recovery test was performed according to ISO 4823:2000, using a cylindrical mold (thickness 1.25cm x diameter 2.0cm) filled with experimental VPS. After 5 minutes, the specimens ($n = 3$) were removed and stored at room temperature (23°C) for 24 hours and evaluated according to the following the equation:

$$K = 100 - \left[100 \left(\frac{h_1 - h_2}{h_0} \right) \right],$$

where k is the constant of elastic recovery, h_0 the height of the model, h_1 the initial reading of the indicator and h_2 the final reading of the indicator (immediately after the deforming force has been removed from the sample).

The morphology of inorganic fillers was examined in a scanning electron microscope (SEM) (JEOL, JSM-6610/LV,

Peabody, MA, USA). The fillers were covered with gold and analyzed with a magnification of 150, 1500 and 10000 $\times$.

Data were analyzed using ANOVA One Ranks, Dunn's test with $p < 0.001$ for tests of tensile strength, and ANOVA One Rank and Tukey test with $p < 0.05$ for tests of shore A hardness and elastic recovery.

4.4 Results

Figure 1 and the Figure 2 show the results of the mechanical tensile strength test. The groups with concentrations of 20wt% fillers presented values of force (N) that were half those of the concentration of 40wt% fillers. However, for fillers of acrylic polymer (AP), aluminum hydroxide (AHM), fiberglass (FG) and quartz (QT), despite the increase in the concentration of fillers, no significant increase in mechanical tensile strength was observed. The fillers aerosil OX-50 (AE) and pure aluminum hydroxide (PAH) showed increased resistance with increasing filler loading. The lowest results shown were acrylic polymer (AP) aluminum hydroxide (AHM), fiberglass (FG) and quartz (QT) for both concentrations.

In Figure 3. Is shown the detail reproduction tests of groups aerosil OX-50 (AE) and pure aluminum hydroxide (PAH), neither of which continuously reproduced the 20 μ m line. The other groups presented satisfactory capacity of detail reproduction.

Table 3. shows the results of the shore A hardness and elastic recovery tests. After analysis, it was concluded that no significant statistical difference existed between the groups for elastic recovery and the shore A hardness presented different results for different fillers. The highest values for hardness were the groups pure aluminum hydroxide 40% (PAH) and aerosil OX-50 40% (AE), following by Diatomaceous Earth 40%(DE). The lowest values, were for Cristobalite 20% (CB) and fiberglass 20% (FG).

Figure 4. Shows the different morphology of fillers. Some present as stick-shaped, such as the fiberglass (FG), others are circumferential, such as

acrylic polymer (AP). Nevertheless, some look like a single fillers and in reality they are agglomerates of nanofillers, such as aerosil OX-50 (AE) and pure aluminum hydroxide (PAH); irregular forms were also showed in the SEM micrograph, with more superficial areas, such as the diatomaceous earth (DE), halloysite (HAL), calcined alumina (CA), the cited images are respectively F, H, A, E, J. G and B.

4.5 Discussion

Filler is the most-used term for referring to material that is intended to augment weight or fill space. Although the original purpose of fillers in commodity materials is to lower the cost of products, it is, nowadays, very important to select the desirable characteristics for fillers to promote better mechanical or optical properties in the material [18]. Unreinforced polymers often exhibit properties that do not meet the technical specifications they must have. The addition of mineral/inorganic fillers, adequately surface-treated, contribute to changes with respect to mechanical properties such as hardness and tensile strength [19, 20].

The fillers shown in Figure 2. have different types of morphology. Most fillers are isometric; other are spherical; others are shaped into fibers or clusters [21]. In picture A (Aerosil OX-50) it is possible to observe clustered fillers. The silica have small primary fillers and are joined together with other fillers of a similar size to make up larger aggregate structures [18]. This cluster structure is not permanent, because hydrogen bonding among fillers will form clusters or aggregates constantly [14, 15]. The small size of this filler favors the increased viscosity of the elastomer, reducing the flow and copy capacity.

Pure aluminum hydroxide and aluminum hydroxide $\text{Al}(\text{OH})_3$ which are shown in image E and D respectively, are also agglomerate fillers, but in aluminium hydroxide the size of the fillers are greater than others. A filler must make intimate contact with the elastomer chains if it is going to contribute to reinforcement of the polymer. Fillers that have a high surface area have more contact area available, and therefore, have a higher potential of reinforcing the

elastomer [14, 15]. Even when using the same chemical composition, a pure version of the material was able to promote better results. The higher the addition of pure aluminum hydroxide, the higher the shore A hardness and the greater the material's resistance to traction. Purity seems to have been decisive for the material to perform better.

Halloysite nanotubes are formed from aluminosilicate minerals and have a hollow nanotube structure and a larger luminal diameter that can accommodate different polymer molecules, which further offer polymeric composites. Halloysite nanotubes are comprised of siloxane and hydroxyl groups, which gives the potential for the formation of hydrogen bonds, thereby improving dispersion. Their surface modification also enhances their wet ability and bond formation with different polymers [22]. In Figure 1, it is possible to compare the resistance to tensile strength test of the diatomaceous earth, calcined alumina, cristobalite, and quartz groups. The diatomaceous earth are composed of 80-90% silica; calcined alumina is composed of Al_2O_3 ; cristobalite present a structure that is alternately pointing up and down; and the quartz have helical arrangements of SiO_4 tetrahedra. Although they are similar, they have different properties, even those with the same chemical composition, because have a different crystal structure. This difference did not create differences in the evaluated tests, however. These groups were statistically similar in both the hardness test and the tensile strength test with additions of 20% and 40%.

The fiberglass filler is a synthetic material primarily made of silica, which does not have a melting point and has long been used for its hardness properties. Generally, the fiberglass was added in the matrix of materials with different compositions that are not polyvinylsiloxane and was expected to

increase the resistance of the material. In image F, it is possible to observe the dispersed sticks, which shown a small surface area. In all the tests performed with groups in which glass fiber was added, the performance of the material was the worse. It is possible that the amount of fiber added was not sufficient to promote further strengthening for this type of silicone formulation.

The unique filler that is not a mineral and present a spherical shape is the acrylic polymer, which is mainly composed of methyl methacrylate and is shown in image H. This organic filler generally offers less affinity and less surface activity in relation to the elastomers [14, 15]. It does not have the ability to bond to the rubber matrix, because the greatest bond it creates is via the Van Der Waals force, which is a relatively weak force. The reduction of the contact area with the organic matrix is directly related to the results of the tensile strength test, because when all the spaces of the organic matrix are not filled, a freer polymeric matrix exists, generating less resistance to the material and making it an inactive filler [20]. Furthermore, the acrylic polymer has a very large filler size of 50 microns, and theoretically, the larger the filler size that is added to promote the material's strength, the lower the tensile strength.

The fillers, as mentioned previously, may be reinforcing fillers or active fillers, increase the viscosity and hardness of the rubber compound and improve the properties of tensile strength and abrasion resistance up to a limit as the amount of the load increases. Typically, while the hardness values increase, the values of other properties, such as resilience, decrease [20].

The fillers aggregation tendency increases as the filler size decreases, and extensive aggregation leads to a polymer with insufficient homogeneity,

lower stiffness, and lower compressive strength. These filler aggregate tends to act as a break for occasional initiators when affected by some impact [19].

The filler size is not just related to the viscosity but also to the tensile strength and detail reproduction. Fu et al. [12] state that the fillers have sizes ranging from 10 nm to 80 nm to 1.3 micrometers to 58 micrometers and that, for a given filler volume, the tensile strength increases as the filler size decreases. This indicates that the resistance increases with the increasing surface area of the fillers, favoring copy ability in the same way that smaller filler sizes are better able to copy small spaces.

The accuracy of impression materials such as VPS is demonstrably better than other types of molding materials [23]. One of the factors that enhances the accuracy of the impressions is the copy ability, which is related to the filler size and viscosity of these materials and is determined, in part, by the amount of filler, demonstrating that materials with high viscosity have a greater amount of filler material than those with low viscosity. Materials with a smaller amount of filler have lower viscosity and consequently a higher likelihood of impression distortion; this is probably due to the larger organic matrix, which does not have the ability to impart shape to materials, only to promote the agglutination of the filler [10, 21].

However, when a greater amount of filler was placed in the organic matrix in this study the opposite was observed only with aerosil OX-50 and pure aluminum hydroxide at concentrations of 40%, which have increasing in viscosity and worse copy ability. When comparing concentrations of 20%, the increase in the concentration of the fillers decreased the quality of detail reproduction, because the material was unable to drain from the mold's grooves

in a way that would copy what was really necessary. In turn, the other materials, because they have hybrid filler sizes of hybrids sizes (10 to 80 nm) showed good copy ability, whether in concentrations of 20% or 40%, probably because the fillers cannot enter fully in contact with the organic matrix, thereby enhancing the flow of the matrix between the fillers.

However, is not enough just to have good copy ability. When an impression is removed from the oral cavity, the material needs to withstand the force that separates it from the teeth and surrounding tissues. If a small strain is applied to a solid material, deformation begins, and the material will continue to deform until the molecular strain establish and equilibrate with external strains. Most solids exhibit some degree of elastic response, meaning complete deformation recovery after deforming strains [24]. Thus, elastic recovery becomes important in determining the precision of an impression material [25]. In this study, the ISO 4823 requirement was used, which requires recovery of more than 96.5%, yielding values between 98.91% and 99.91% for pure aluminum hydroxide and quartz, respectively, shown in Table 2. These values can be explained by the interstitial filling of organic matrix. In contrast, when a total or almost total filling of the matrix is used, the displacement of the particulates becomes more difficult, depending on the fillers format, slippage occurs, while elastic recovery values end up being due to the impossibility of filler movement. In the case of VPS, this is very small, which explains the strain values of less than 2%.

The tensile strength of a material is defined as the maximum stress that the material can withstand in uniaxial traction [12]. As can be seen in Figure 1, the tensile strength values are derived from the maximum stress that can be

applied to the specimens through elongation before they rupture. This property can be used to indicate the ability of an impression material to withstand interproximal tearing in thin areas. Indeed, clinically is observed when impressing a gingival sulcus; where the flap should be copied, it often ends up having no continuity because it is necessary to use the minimum amount of impression material [26] to achieve the required uniform thickness. Materials with less filler have lower tensile strength when compared to each other, as can be seen Figure 1 when comparing the 20% fillers with the 40% fillers, which show an increased resistance in terms of values. Thus, more viscous materials have higher tensile strength values due to the increased amount of filler and tend to tear test. Less viscous materials, on the other hand, produce a smaller film thickness and tear more easily [21, 25, 26].

Regarding the shore A hardness, we observed a large discrepancy between the values according to filler type. The VPS with 20% fiberglass revealed hardness mean values of 14.50, which is statistically different from all other fillers except for cristobalite 20%. Its morphology can be observed in Figure 2, in which the size of fillers are similar, and this is explained by the ease of dispersion of the organic matrix on the fillers. The similarity between 40% aerosil OX-50 and 40% pure aluminum hydroxide can be explained by the fillers' nanometer size, which promotes increased contact between the organic and inorganic matrix. This, in turn, reduces the interstices of the matrix and increases the hardness values of the material by means of the tip of the tester that cannot penetrate into the VPS. However, the fact that the material is harder does not it will be more difficulty to handle or remove from the oral cavity [27, 28].

Therefore, the null hypothesis of this study was rejected because there was no statistically significant difference between the mechanical tests, except for the elastic recovery test.

4.6 Conclusion

This study, teaches us about the properties and uses of polyvinylsiloxanes. The incorporation of different filler concentrations considerably modified the properties of most materials. Size and filler shape seemed to influence the performance of the materials as well as their chemical composition.

4.7 References

- [1] Al-Zarea BK, Sughaireen MG. Comparative analysis of dimensional precision of different silicone impression materials. *J Contemp Dent Pract*, 2011;12:208-15.
- [2] Greco GD. Analysis of dimensional changes of plaster models obtained with the addition silicones in multiple leaks. *Arq bras odontol* 2009;5:53-7.
- [3] Kumar S, Gandhi UV, Banerjee S. An in vitro study of the bond strength of five adhesives used for vinyl polysiloxane impression materials and tray materials. *J Indian Prosthodont Soc*, 2014;14:61-6.
- [4] Stober T, Johnson GH, Schmitter M. Accuracy of the newly formulated vinyl siloxanether elastomeric impression material. *J Prosthet Dent*, 2010;103:228-39.
- [5] Naeimi AH, Moharamzadeh K, Wood DJ, Van Noort R. Relationship between Color and Translucency of Multishaded Dental Composite Resins. *Int J Dent*, 2012;2012:708032.
- [6] Kelly JR, Benetti P. Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. *Aust Dent J*, 2011;56 Suppl 1:84-96.
- [7] Fortin D, Vargas MA. The spectrum of composites: new techniques and materials. *J Am Dent Assoc*, 2000;131 Suppl:26S-30S.
- [8] Sakaguchi RLPJ. *Craig's Restorative Dental Materials*. 13th ed. Philadelphia: Mosby; 2012.
- [9] Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *J Dent Res*, 2011;90:402-16.

- [10] Mandikos MN. Polyvinyl siloxane impression materials: an update on clinical use. *Aust Dent J*, 1998;43:428-34.
- [11] Suzuki NSK, Kamachi Y, Miyamoto N, Yamauchi Y. Unusual reinforcement of silicone rubber compounds containing mesoporous silica particles as inorganic fillers. *Phys Chem Chem Phys*, 2012;14:3400-7.
- [12] Shao-Yun F, Xi-Qiao F, Bernd L, Yiu-Wing M. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B*, 2008;39:933-61.
- [13] Rattanasom N, Saowapark T, Deeprasertkul, C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polym Test*, 2007;26:369–77.
- [14] Report vc. Non-Black Fillers For Rubber. p. 1-58.
- [15] Kingender RC. *Handbook of Specialty Elastomers*. 1st ed: CRC Press; 2008.
- [16] Tjan AH, Li T. Effects of reheating on the accuracy of addition silicone putty-wash impressions. *J Prosthet Dent*, 1991;65:743-8.
- [17] Craig RG, Sun Z. Trends in elastomeric impression materials. *Oper Dent*, 1994;19:138-45.
- [18] Mujkanović VL, Ostojić G. NON-BLACK FILLERS FOR ELASTOMERS 13th International Research/Expert Conference Tunisia 2009. p. 16-20.
- [19] Lima ABT. *Aplicação de cargas minerais em polímeros*: Escola politécnica da Universidade de São Paulo; 2007.
- [20] Gomes MM. *Introdução aos Polímeros, Elastômeros e Borrachas*, Rubberpedia. <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borrachas.php>2014.

- [21] Carlo HL, Fonseca RB, Soares CJ, Correr AB, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MA. Inorganic particle analysis of dental impression elastomers. *Braz Dent J*, 2010;21:520-7.
- [22] Rawtani D, Agrawal YK. Multifarious Applications of Halloysite Nanotubes: A Review. *Rev Adv Mater Sci*, 2012;30:282-95.
- [23] Chen SY, Liang WM, Chen FN. Factors affecting the accuracy of elastometric impression materials. *J Dent* 2004;32:603-9.
- [24] Guerra BB; Furtado CRGC, F. M. B. Rheological evaluation of elastomers and their compounds. *Polímeros*, 2004;14:289-94.
- [25] Lu H, Nguyen B, Powers JM. Mechanical properties of 3 hydrophilic addition silicone and polyether elastomeric impression materials. *J Prosthet Dent*, 2004;92:151-4.
- [26] Yi MH, Shim JS, Lee KW, Chung MK. Drying time of tray adhesive for adequate tensile bond strength between polyvinylsiloxane impression and tray resin material. *J Adv Prosthodont*, 2009;1:63-7.
- [27] Lawson NC, Burgess JO, Litaker M. Tear strength of five elastomeric impression materials at two setting times and two tearing rates. *J Esthet Restor Dent*, 2008;20:186-93.
- [28] Walker MP, Alderman N, Petrie CS, Melander J, McGuire J. Correlation of impression removal force with elastomeric impression material rigidity and hardness. *J Prosthodont*, 2013;22:362-6.

4.8 Tables and Figures

Table 1 - Experimental polyvinylsiloxane composition (PVS)

Base	Catalyst
Vinylpolisiloxane Polymethyl hydrogen siloxane	Vinylpolisiloxane Platinum complex

Table 2 – Table 2 – Fillers used in the experimental VPS of 20wt% and 40wt%

Particles used	Manufacturer
Acrylic Polymer (AP)	TDV Dental Ltda., Blumenau, SC, BR
Aerosil OX-50 (AE)	#325, Evonik Industries, Stadtbezirke III, Essen, GER
Aluminum Hydroxide (AHM)	#325, Minerali, Mogi Guaçu, SP, BR
Calcined Alumina (CA)	Minerali, Mogi Guaçu, SP, BR
Cristobalite (CB)	Asfer Indústria Química Ltda., São Caetano do Sul, SP, BR
Diatomaceous Earth (DE)	#325 CX, Ciemil, Campinas, SP, BR
Fiberglass (FG)	Roving Picotada, Casa da Resina/Owens Corning, Belo Horizonte, MG, BR
Halloysite (HAL)	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA
Pure Aluminum Hydroxide (PAH)	Vetec Química Fina, Rio de Janeiro, RJ, BR
Quartz (QT)	#1000, Brasil Minas, São Paulo, SP, BR

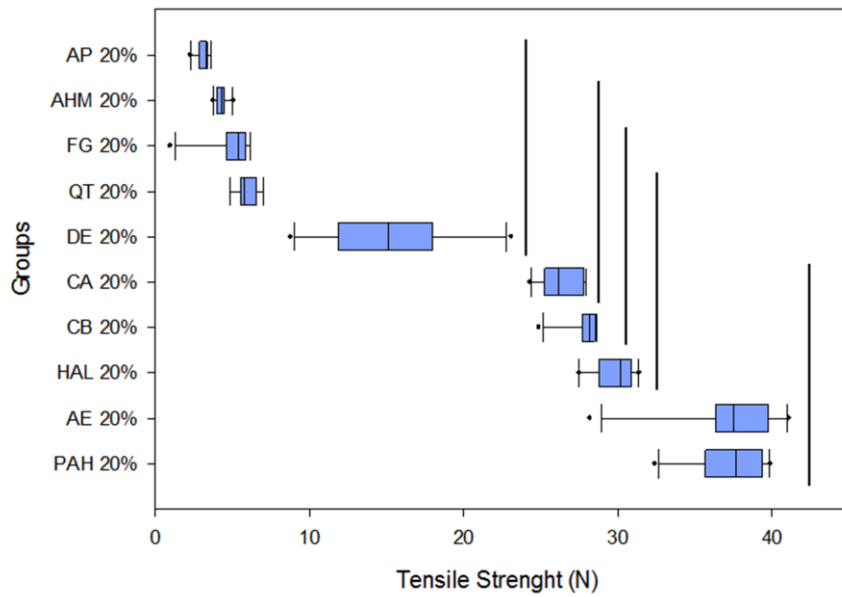


Figure 1 - Mechanical tensile strength the groups with concentrations of 20wt% fillers (n=10) (ANOVA One Ranks, Test Dunn's $p < 0.001$).

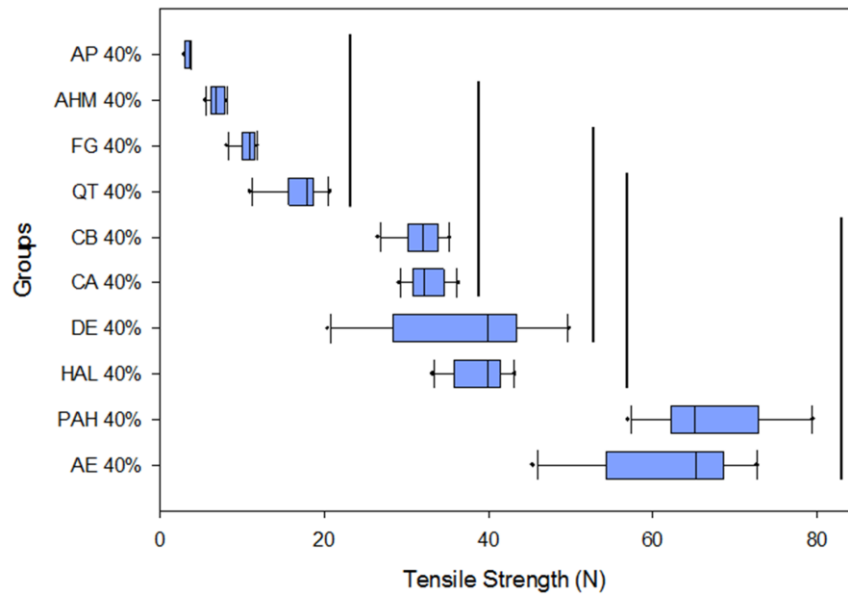


Figure 2 – Mechanical tensile strength the groups with concentrations of 40wt% fillers (n=10) (ANOVA One Ranks, Test Dunn's $p < 0.001$).

Table 3 – Means (standard deviations) of shore A hardness (n=3) and elastic recovery (n=3)

	Shore A Hardness	Elastic Recovery*
AP 20%	24.70 (± 1.79) ^L	99.07 (± 0.72)
AP 40%	23.40 (± 4.39) ^{LM}	99.69 (± 0.36)
AE 20%	48.40 (± 1.56) ^C	99.76 (± 0.19)
AE 40%	67.30 (± 4.40) ^A	99.84 (± 0.32)
AHM 20%	31.00 (± 2.03) ^{JK}	99.52 (± 0.29)
AHM 40%	38.60 (± 1.14) ^{DEFGHI}	99.67 (± 0.43)
CA 20%	32.70 (± 3.67) ^{JK}	99.51 (± 0.36)
CA 40%	43.60 (± 1.95) ^{CDEF}	99.66 (± 0.31)
CB 20%	17.20 (± 3.40) ^{MN}	99.29 (± 0.78)
CB 40%	44.90 (± 1.98) ^{CD}	99.77 (± 0.31)
DE 20%	44.90 (± 1.64) ^{CDE}	99.40 (± 0.78)
DE 40%	59.50 (± 5.18) ^B	99.76 (± 0.25)
FG 20%	14.50 (± 2.69) ^N	99.42 (± 0.67)
FG 40%	23.88 (± 1.67) ^L	99.83 (± 0.21)
HAL 20%	37.30 (± 2.75) ^{FGHI}	99.72 (± 0.26)
HAL 40%	47.90 (± 4.59) ^C	99.61 (± 0.53)
PAH 20%	48.80 (± 1.68) ^C	99.32 (± 0.47)
PAH 40%	68.70 (± 2.71) ^A	98.91 (± 0.39)
QT 20%	31.50 (± 1.00) ^{JK}	99.91 (± 0.13)
QT 40%	45.60 (± 1.48) ^C	99.77 (± 0.22)

Data were analyzed separately using ANOVA one way and Tukey's test. Different letters in the same column indicate statistically significant differences ($P < 0.05$).

* The groups did not presents statistically significant differences ($p > 0.05$).



Figure 3 – Detail reproduction of lines measuring 20 μ m, 50 μ m and 75 μ m. The groups aerosil OX-50 (AE) and pure aluminum hydroxide (PAH) do not create a satisfactory copy in both concentration, while the others groups' continuously copy the line 20 μ m. Letter A- aerosil OX-50 40wt%, B- pure aluminum hydroxide 40wt%, C- calcined alumina 40wt%.

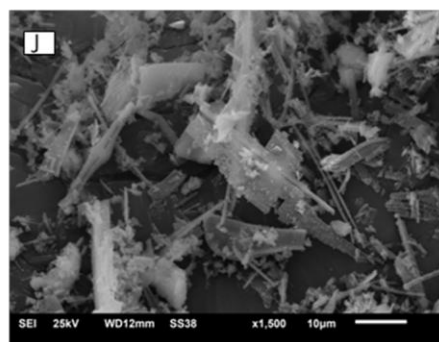
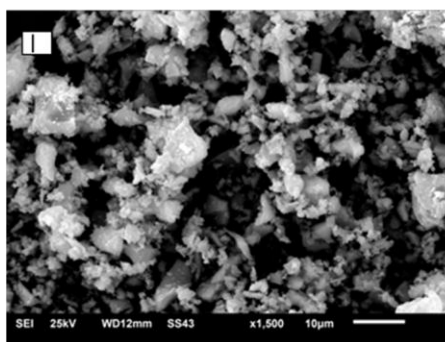
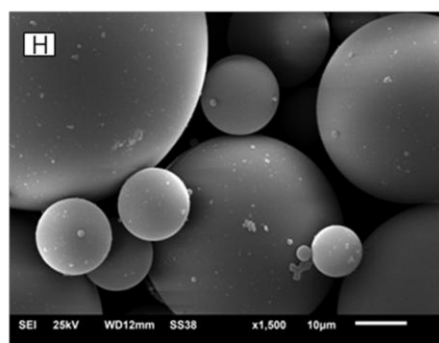
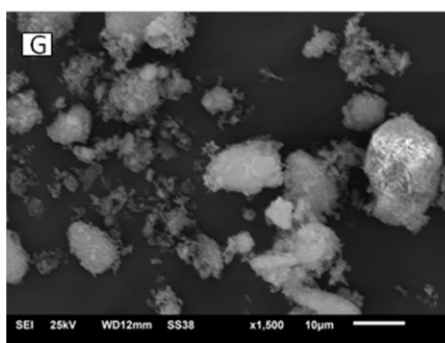
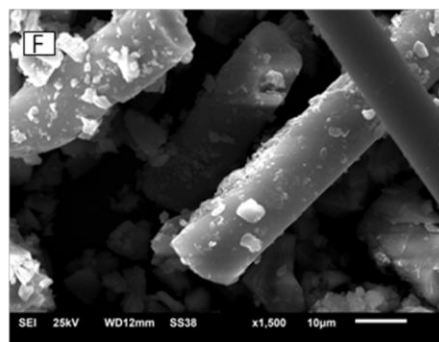
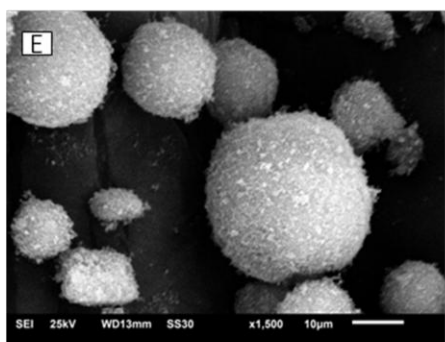
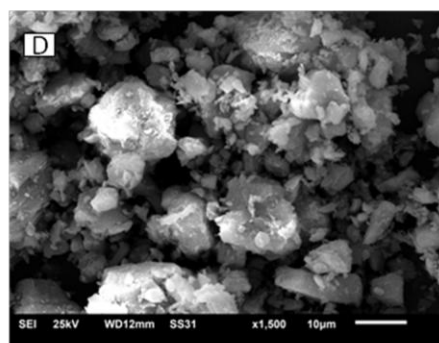
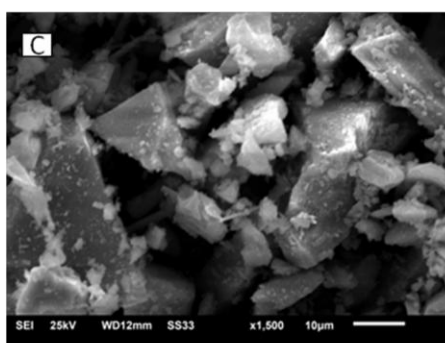
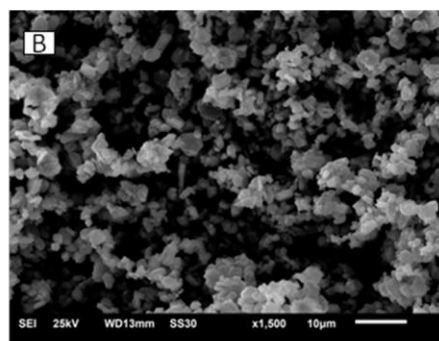
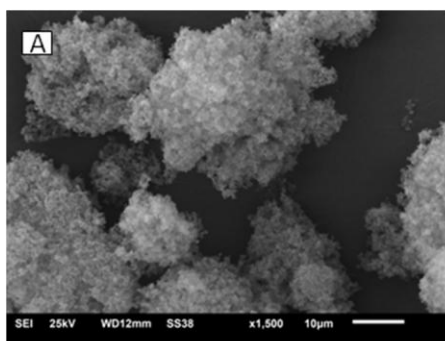


Figure 4 - SEM micrographs show the morphology of the different fillers: (A) Aerosil OX-50; (B) Calcined Alumina; (C) Cristobalite; (D) Aluminum Hydroxide; (E) Pure Aluminum Hydroxide; (F) Fiberglass; (G) Halloysite; (H) Acrylic Polymer; (I) Quartz and (J) Diatomaceous Earth.

5 Considerações Finais

Características como morfologia, granulometria e quantidade de partículas de reforço na matriz polimérica de um polivinilssiloxano são responsáveis pela caracterização das propriedades de um silicone de adição, onde quanto menor a granulometria e maior a quantidade de carga, e mais superfície de contato tiver a partícula, a tendência é de que se tenha melhores resultados quanto uma boa moldagem.

Assim, de acordo com os resultados obtidos talvez seja necessário misturar as características do quartzo quanto a reprodução de detalhes, e aerosil OX-50 ou hidróxido de alumínio puríssimo para aumentar valores de resistência ao rasgamento para evitar uma solução de continuidade em áreas de pequena espessura.

Referências

- Almeida, S. P. D. S. Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos pultrudados de matriz polimérica com reforço de fibra de vidro. Rio de Janeiro, RJ: 87 p. 2004.
- Al-Zarea BK, Sughaireen MG. Comparative analysis of dimensional precision of different silicone impression materials. J Contemp Dent Pract, 2011;12:208-15.
- Carlo HL, Fonseca RB, Soares CJ, Correr AB, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti, MA. Inorganic particle analysis of dental impression elastomers. Braz Dent J, 2010;21:520-7.
- Chen SY, Liang WM, Chen FN. Factors affecting the accuracy of elastometric impression materials. J Dent 2004;32:603-9.
- Craig RG, Sun Z. Trends in elastomeric impression materials. Oper Dent, 1994;19:138-45.
- Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. J Dent Res, 2011;90:402-16.
- Fortin D, Vargas MA. The spectrum of composites: new techniques and materials. J Am Dent Assoc, 2000;131 Suppl:26S-30S.
- Fu, S.-Y. et al. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. Composites Part B: Engineering, v. 39, n. 6, p. 933-961, 2008.
- Gomes MM. Introdução aos Polímeros, Elastômeros e Borrachas, Rubberpedia. <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borrachas.php> 2014.
- Greco GD. Analysis of dimensional changes of plaster models obtained with the addition of silicones in multiple leaks. Arq bras odontol 2009;5:53-7.
- Guerra BB; Furtado CRGC, F. M. B. Rheological evaluation of elastomers and their compounds. Polímeros, 2004;14:289-94.

Guiraldo, R. D. et al. Characterization of morphology and composition of inorganic fillers in dental alginates. *Biomed Res Int*, v. 2014, p. 178064, 2014.

Kelly JR, Benetti P. Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. *Aust Dent J*, 2011;56 Suppl 1:84-96.

Kingender RC. *Handbook of Specialty Elastomers*. 1st ed: CRC Press; 2008.
Kumar S, Gandhi UV, Banerjee S. An in vitro study of the bond strength of five adhesives used for vinyl polysiloxane impression materials and tray materials. *J Indian Prosthodont Soc*, 2014;14:61-6.

Lawson NC, Burgess JO, Litaker M. Tear strength of five elastomeric impression materials at two setting times and two tearing rates. *J Esthet Restor Dent*, 2008;20:186-93.

Lima ABT. *Aplicação de cargas minerais em polímeros: Escola politécnica da Universidade de São Paulo*; 2007.

Lu H, Nguyen B, Powers JM. Mechanical properties of 3 hydrophilic addition silicone and polyether elastomeric impression materials. *J Prosthet Dent*, 2004;92:151-4.

Mandikos MN. Polyvinyl siloxane impression materials: an update on clinical use. *Aust Dent J*, 1998;43:428-34.

Mujkanović VL, Ostojić G. NON-BLACK FILLERS FOR ELASTOMERS 13th International Research/Expert Conference Tunisia 2009. p. 16-20.

Naeimi AH, Moharamzadeh K, Wood DJ, Van Noort R. Relationship between Color and Translucency of Multishaded Dental Composite Resins. *Int J Dent*, 2012;2012:708032.

Rattanasom N, Saowapark T, Deeprasertkul, C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polym Test*, 2007;26:369–77.

Rawtani D, Agrawal YK. Multifarious Applications of Halloysite Nanotubes: A Review. *Rev Adv Mater Sci*, 2012;30:282-95.

Report vc. Non-Black Fillers For Rubber. p. 1-58.

Risson, P., CARVALHO, G.A., VIEIRA, S.L., ZENI, M., ZATTERA, A.J.
Reaproveitamento de Resíduos de Laminados de Fibra de Vidro na Confecção de Placas Reforçadas de Resina Poliéster. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.8 n.3, p.89-92, 1998.

Sakaguchi RLPJ. *Craig's Restorative Dental Materials*. 13th ed. Philadelphia: Mosby; 2012.

Shao-Yun F, Xi-Qiao F, Bernd L, Yiu-Wing M. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B*, 2008;39:933-61.

Stober T, Johnson GH, Schmitter M. Accuracy of the newly formulated vinyl siloxanether elastomeric impression material. *J Prosthet Dent*, 2010;103:228-39.

Suzuki NSK, Kamachi Y, Miyamoto N, Yamauchi Y. Unusual reinforcement of silicone rubber compounds containing mesoporous silica particles as inorganic fillers. *Phys Chem Chem Phys*, 2012;14:3400-7.

Tjan AH, Li T. Effects of reheating on the accuracy of addition silicone putty-wash impressions. *J Prosthet Dent*, 1991;65:743-8.

Walker MP, Alderman N, Petrie CS, Melander J, McGuire J. Correlation of impression removal force with elastomeric impression material rigidity and hardness. *J Prosthodont*, 2013;22:362-6.

Yi MH, Shim JS, Lee KW, Chung MK. Drying time of tray adhesive for adequate tensile bond strength between polyvinylsiloxane impression and tray resin material. *J Adv Prosthodont*, 2009;1:63-7.